

**РАСЧЕТ И СОГЛАСОВАНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ  
АДДИТИВНЫМИ МЕТОДАМИ****П.И. Новиков****Научный руководитель - Г.Н. Роганов, д.х. н., профессор  
Могилевский государственный университет продовольствия  
г. Могилев, Республика Беларусь**

Простые эфиры нашли широкое применение как в промышленном производстве, так в народном хозяйстве в целом. Алифатические насыщенные алкоксисоединения в больших количествах используются в качестве растворителей, для создания реакционной среды, налажено их крупнотоннажное производство для получения присадок к моторным топливам (антидетонаторы) и т.д.

Работа посвящена разработке различных вариантов прогнозных аддитивных методик определения энтальпий образования простых эфиров и согласования имеющихся экспериментальных данных по этому свойству.

Использование для оценки величин энтальпий образования аддитивной схемы метода групповых вкладов (МГВ) с параметризацией, принятой в ее ортодоксальном варианте, свидетельствует о недостаточно хорошем воспроизведении расчетом экспериментальных величин, что может быть связано как с недостаточной надежностью экспериментальных данных, так и с неудачной параметризацией расчетной методики.

Нами проведены уточнения численных значений параметров в методике МГВ с традиционной параметризацией и учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий посредством учета числа *gois* – взаимодействий по исходной базе экспериментальных данных только для простых эфиров с использованием традиционных алканых параметров. Уточнение значений параметров несколько уменьшило среднее расхождение расчетных и экспериментальных величин энтальпий образования, однако заметного улучшения точности аддитивного расчета не произошло.

Модификация МГВ с введением непосредственного учета 1,4-внутримолекулярных взаимодействий также не дала желаемой точности расчета и показала, что необходим учет дополнительных внутримолекулярных взаимодействий. В последующие варианты расчета введены параметры, учитывающие попарные взаимодействия алкильных радикалов различных типов, связанных с атомом кислорода:  $C_m-O-C_n$ , где *m* и *n* указывают на первичность, вторичность или третичность радикалов при атоме кислорода во всех их возможных комбинациях. Естественно, что наименьшие средние отклонения рассчитанных величин от экспериментальных достигаются в варианте расчета с использованием всех возможных поправок на попарные взаимодействия радикалов, однако, при этом число параметров для насыщенных простых эфиров возрастает до 17.

Проверка согласованности и выбор рекомендуемых величин рассматриваемых свойств простых эфиров проводились нами также с использованием простой инкрементной схемы с учетом 1,4 - взаимодействий. В качестве исходных соединений, на основе которых “строится” углеродный скелет углеводорода, используются алканы, из которых искомые углеводороды получают последовательной заменой водородных атомов на метильные группы. Для расчета свойств простых эфиров дополнительно вводятся параметры замещения водородов на метоксильную группу у первичного, вторичного и третичного углеродов алкана, параметры замещения водородов на метильную группу у первичного, вторичного и третичного у  $\alpha$  - углеродов по отношению к атомам кислорода и параметры внутримолекулярных взаимодействий:  $H_{1-4}(CO)$ ,  $H_{1-4}(COCC)$ ,  $H_{1-5}(C_3-O-C_3)$  и  $H_{1-5}(C_2-O-C_3)$ .

Полученные данные свидетельствуют о значимом расхождении расчетной и экспериментальной величин энтальпий образования этил-*трет*-амилового эфира по всем использованным методикам, что, вероятно, свидетельствует о некорректности последней.

Наиболее точной является методика, основанная на заместительных процедурах.